На правах рукописи

# Рычагов Алексей Юрьевич

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

# СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 02.00.05 – ЭЛЕКТРОХИМИЯ

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

# диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук Вольфкович Юрий Миронович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Ротенберг Захар Аронович, доктор химических наук Гольдин Марк Михайлович

Ведущая организация:

кафедра электрохимии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится \_\_\_\_февраля 2008 года в \_\_\_\_часов \_\_\_\_минут в конференцзале ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН на заседании диссертационного совета Д002.259.03 при Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119991, Москва. Ленинский проспект. Д. 31 корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Автореферат разослан \_\_\_\_января 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Кандидат химических наук

Корначева Г.М.

### Общая характеристика работы

## Актуальность проблемы

Одним из современных направлений в области разработки перезаряжаемых химических источников электроэнергии, являются исследования по созданию высокоэффективных электрохимических конденсаторов, использующих процессы перезарядки двойного электрического слоя на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью. Они обладают целым рядом положительных свойств: высокая обратимость заряд-разрядных процессов (ресурс порядка сотен тысяч и миллионов циклов), способность отдавать высокие мощности порядка 1-10 кВт/кг, способность работы в широком интервале температур, герметичность и др. Основным электродным материалом для них является высокодисперсный углерод.

Под высокодисперсным углеродом понимаются углеродные электропроводящие материалы, истинная поверхность которых равна сотням и тысячам м<sup>2</sup>/г. К ним относятся: сажа, активированный уголь (АУ) и углеродные наноматериалы.

Распространенными углеродными наноматериалами являются: одно- и многостенные нанотрубки, нановолокна и фуллерены. Использование наноматериалов в электрохимических конденсаторах ограничено их стоимостью, хотя на данном этапе все больше исследователей начинают отдавать им свои предпочтения. Это связано с их хорошо воспроизводимой и регулярной структурой, а также высокой химической стойкостью. Данные материалы обладают уникальными электрофизическими свойствами, что служит основанием для активного их изучения во многих научных центрах мира.

Наряду с высокой удельной поверхностью АУ обладают разнообразными каталитическими и сорбционными свойствами. Электроды на основе АУ используются в качестве носителей катализаторов и поляризуемых фильтров для очистки сточных вод, а также в гемодиализе. Изучение свойств АУ имеет более чем вековую историю.

Несмотря на значительное количество публикаций, связанных с изучением углерода, сведения об его электрохимическом поведении и природе реакций на высокодисперсных углеродных материалах (ВУМ) оказываются явно недостаточны. Это является следствием большого разнообразия видов ВУМ, методов активации и методов химической обработки поверхности. Как правило, работы по исследованию поведения ВУМ в области отрицательных потенциалов ограничиваются снятием поляризационных кривых выделения водорода при низких концентрациях электролита и незначительных катодных поляризациях.

Актуальность создания и модернизации современных накопителей энергии требует глубокого и всестороннего изучения электрохимических и физико-химических свойств

ВУМ. Среди которых наиболее важными являются механизмы процессов заряжения и кинетические характеристики, ограничивающие скорость накопления энергии.

## Цели работы:

Изучить электрохимические и поверхностные свойства ВУМ в широком интервале потенциалов. Установить возможные механизмы и кинетические характеристики процессов заряжения ВУМ в растворах крепкой серной кислоты путем использования современных электрохимических и физико-химических методов. Оценить оптимальные энергомощностные характеристики высокодисперсных углеродных электродов (ВУЭ) в условиях работы электрохимических конденсаторов.

## Задачи:

- С помощью метода эталонной контактной порометрии, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования исследовать структурные и поверхностные свойства ВУМ.

 Провести разделение токообразующих процессов высокодисперсных углеродных электродов (ВУЭ) по признаку обратимости их электрохимических процессов. Оценить основные кинетические параметры отдельных процессов заряжения.

- Экспериментальное определение стехиометрии заряд-разрядных процессов. Составление и обоснование возможных уравнений реакций ВУЭ в условиях работы электрохимического конденсатора.

- Обоснование и расчет оптимальных мощностных характеристик ВУЭ для углерод/углеродных и гибридных конденсаторов с использованием экспериментальных данных. Разработка способов повышения характеристик электрохимических конденсаторов.

#### Научная новизна

Исследованы электрохимические процессы на ВУЭ в максимально широком диапазоне потенциалов ~ от -1.0 до +1.2 В (о.в.э.) с использованием методов: импедансометрии, вольтамперного сканирования, гальвано- и потенциостатического измерения. Показана возможность глубокого катодного заряжения АУ вплоть до разрядных емкостей, превышающих 1100 Ф/г. Установлены эффекты «памяти» конечного разрядного потенциала и «автокаталитического» выделения водорода на ВУЭ. В результате импедансометрического анализа в широкой области потенциалов проведена детализация и определен физический смысл элементов эквивалентной электрической схемы пористого углеродного электрода. Показан значительный вклад псевдоемкости в обратимые поверхностные процессы. Впервые установлен эффект интеркаляции водорода в углеродные материалы. Показано, что предельная степень интеркаляции соответствует формуле C<sub>6</sub>H. Установлено, что процессы глубокого катодного заряжения ВУЭ контролируются твердофазной диффузией водорода в углерод. Впервые произведен расчет соответствующего коэффициента твердофазной диффузии. Предложены варианты механизмов поверхностных и внутриуглеродных реакций. Установлена высокая степень обратимости зарядно-разрядных процессов в углеродных одностенных нанотубках, которая значительно превосходит соответствующую степень для активированных углей.

## Практическая значимость

В процессе обоснования эквивалентной электрической схемы предложен метод построения гальваностатических кривых разряда углерод/углеродного конденсатора. На основе импедансных исследований АУ разработана методика оценки основной практической характеристики электрохимического углерод/углеродного конденсатора. Экспериментально получено уравнение зарядно-разрядных процессов ВУЭ. Составлено суммарное уравнение токообразующей реакции гибридного электрохимического конденсатора и предложены пути сокращения расхода электролита при его разряде. Для накопителей энергии силового типа предлагается использование симметричных конденсаторов на основе наноуглеродных материалов, а для накопителей энергетического типа асимметричные конденсаторы на основе различных активированных углей. Предложен вариант практической реализации асимметричного углерод/углеродного конденсатора. Результаты работы позволяют объяснить и устранить ряд практических проблем на пути создания и совершенствования высокоэффективных электрохимических конденсаторов.

## Апробация работы

Материалы диссертации докладывались: на II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1999), на международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (Санкт-Петербург, 2001), на VII международной конференции «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides» ICHMS, (Украина, Алушта, 2001), на VI международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005), на 8-м международном Фрумкинском симпозиуме «Кинетика электродных процессов» (Москва 2005), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007).

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах и 2 патента.

## Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 152 страницах и состоит из следующих частей: введения, литературного обзора, методической части, 5-и глав описания и обсуждения оригинальных результатов, основных выводов и списка литературы. Описание и обсуждение оригинальной части включает главы: «Исследование состояния поверхности и структурных свойств ВУМ», «Разделение токообразующих процессов на ВУЭ по принципу обратимости и оценка основных кинетических параметров», «Особенности зарядноразрядных процессов электродов на основе наноуглеродных материалов», «Механизмы зарядно-разрядных процессов на ВУЭ в условиях работы электрохимического конденсатора», «Принципы разработки и оптимизации углерод/углеродных и гибридных электрохимических конденсаторов». Материал проиллюстрирован 43-я рисунками и 6-ю таблицами. Библиографический указатель включает 125 ссылок.

#### Содержание работы

В Ведении кратко описаны основные типы высокодисперсных ВУМ и направления их использования, освящена актуальность проблемы, указаны основные методы исследования.

В Литературном обзоре описаны основные типы ВУМ и методы их получения. Рассмотрены современные конденсаторные системы, проиллюстрированы основные пути разработки и совершенствования электрохимических конденсаторов. Изложена макрокинетическая теория работы двойнослойного конденсатора и отличительные особенности главных методов исследования. Описаны наиболее важные электрохимические и структурные свойства электродов на основе ВУМ. Отмечены некоторые вопросы, недостаточно освещенные в литературе по ВУМ.

В Методике эксперимента описаны: оборудование, ячейки и методы подготовки ВУЭ и реактивов. Указана последовательность и методики проведения различных исследований ВУМ. Подробно описаны приборная и экспериментальная части импедансного и структурного анализа. Потенциалы приведены относительно (о.в.э.).

**Исследование состояния поверхности и структурных свойств ВУМ** на основе метода эталонной контактной порометрии и ИК-спектроскопии рассмотрено в главе **3**. В результате выявлено, что: практически все ВУМ обладают, как гидрофильными, так и гидрофобными порами. Поляризационная (окислительная) гидрофилизация приводит к существенному возрастанию электрической и обменных емкостей ВУМ. Электролит (раствор серной кислоты) взаимодействует с поверхностью ВУМ, образуя слабосвязанные поверхностные структуры (пероксидные и сульфокислые группы). Проведено сравнение удельной поверхности и пористости для различных ВУМ.

В 4-ой главе «Разделение токообразующих процессов на ВУЭ по принципу обратимости и оценка основных кинетических параметров» показано, что зарядноразрядные процессы для ВУЭ могут быть разделены на два главных типа: обратимые и малообратимые, при этом вклад псевдоемкости в суммарную токообразующую реакцию можно оценить как значительный или основной. Оценено положение полного потенциала нулевого заряда и потенциала десорбции водорода. Получено уравнение зависимости обратимой емкости от потенциала отрицательнее 0.4 В. Для малообратимой емкости обнаружены эффекты, характерные для твердофазных реакций, при этом показана возможность глубокого заряжения АУ до значений превышающих 1000 Ф/г. Установлены диффузионные ограничения глубокого заряжения АУ и оценена величина коэффициента диффузии. Показано, что для малообратимых процессов отсутствует корреляция между удельной поверхностью и электрохимической емкостью ВУЭ.

Особенности заряжения электродов на основе наноуглеродных материалов отражены в главе 5. Показано, что емкость углеродных одностенных нанотрубок в значительной степени зависит от их гидрофобных свойств. Полученные данные показывают очень высокую обратимость процессов перезарядки двойного электрического слоя.

Составлению и обоснованию возможных механизмов зарядно-разрядных процессов на ВУЭ посвящена глава 6. На основе анализа данных, полученных в предыдущих главах, предложен ряд механизмов токообразующих процессов. В результате прямого эксперимента найдено стехиометрическое уравнение, определяющее расход кислоты на обратимую токообразующую реакцию ВУЭ. Предложен механизм, согласно которому основным малообратимым процессом заряжения является прямое взаимодействие углерода с ионами водорода с частичным или полным переносом заряда, генерация атомарного водорода и его интеркаляция в углерод; скорость интеркаляции ограничена твердофазной диффузией. При этом предельной величиной электрохимического насыщения углерода ВУМ является соединение  $nC_6H$ .

В главе 7 описаны некоторые новые принципы разработки и оптимизации углерод/углеродных и гибридных электрохимических конденсаторов. Здесь особое внимание уделяется построению диаграммы Регане (зависимость удельной мощности от удельной энергии) на основании данных импеданса. Показаны пути совершенствования углерод/углеродных конденсаторов. Обоснованы варианты уравнений реакций работы гибридного конденсатора типа:  $AY / H_2SO_4 / PbO_2 \Leftrightarrow PbSO_4$ . Предложены пути снижения расхода кислоты на токообразующую реакцию и очерчены проблемы создания высокоэффективных конденсаторных систем.

### 3. Исследование состояния поверхности и структурных свойств ВУМ

Структурные характеристики, включающие в себя, пористость и удельную поверхность для некоторых ВУМ приведены в таблице 1.

Тип ВУМ	Пористость, см <sup>3</sup> /г	Удельная по- верхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г
Активированная углеродная ткань ТСА	3.16	995	0.40
Гранулированный АУ марки АДГ	2.57	1390	0.50
Порошковый АУ марки Norit	2.58	2100	0.64
Углеродные одностенные нанотрубки	4.20	526	0.20
Углеродные многостенные нанотрубки	0.93	43	0.01

**Таблица 1.** Основные характеристики ВУМ, полученные методом эталонной контактной порометрии с использованием октана в качестве измерительной жидкости.

На рис.1 приведены интегральные кривые распределения пор по радиусам (порометрические кривые) для активированной углеродной ткани марки TCA, измеренные с испарением октана (2) и воды (1). Поскольку октан практически идеально смачивает все углеродные материалы, то кривые 1 и 2 представляет распределение всех пор по эффективным радиусам  $r^*$ , где  $r^* = r/\cos \theta$ , r - истин $ный радиус пор, а <math>\theta$  - угол смачивания углеродного материала измерительной жидкостью (октаном или водой). Поскольку октан практически идеально



**Рис.1.** Интегральные порометрические кривые TCA: 1 – вода, 2 – октан.

смачивает все углеродные материалы ( $\theta \sim 0$ ), то г\* ~ г и кривая 2 представляет истинное распределение всех пор по радиусам. Из кривой 2 видно, что данная ткань имеет значительный объем микропор с радиусами г  $\leq 1$  нм (V<sub>mi</sub> = 0.4 см<sup>3</sup>/г), очень большой объем макропор с г  $\geq 100$  нм при практически полном отсутствии мезопор. В высокую величину удельной площади поверхности S ~ 1000 м<sup>2</sup>/г, вносят заметный вклад только микропоры. Порометрическая кривая 1, измеренная по воде, расположена ниже и правее кривой 2. Это объясняется худшей смачиваемостью ткани TCA водой по сравнению с октаном. Из кривой 1 следует, что в ткани TCA доля гидрофобных микропор превышает 30%. Таким образом, важнейшей особенностью АУ является наличие в них, как гидрофильных, так и гидрофобных пор при доминировании гидрофильных пор.

Согласно полученных нами данных при выдержке АУ в концентрированном сернокислотном электролите наблюдается самопроизвольная гидрофилизация, вызванная, по всей видимости, окислительным воздействием серной кислоты на поверхность углерода. На это указывает смещение стационарного потенциала ВУМ во времени нахождения их в электролите. Кроме самопроизвольной гидрофилизации, углеродные материалы могут быть подвержены поляризационной гидрофилизации, т.е. электрохимическому окислению при потенциалах выше 1 В. Гидрофилизация по любому способу приводит к существенному повышению электрической емкости. При повышении потенциала окисления до 1.2 В измерения показали значительный (до 30 %) рост емкости АУ (см. рис.2). Данный факт не может быть объяснен только гидрофилизацией, поскольку приводит к значительному изменению формы вольтамперограммы. Усредненная величина поверхностной емкости АУ оценивается как 22 – 30 мкФ/см<sup>2</sup>, в расчете на истинную поверхность.

Рост количества электричества, не пропорциональный возрастанию удельной поверхности ВУМ, показывает, что электрохимические характеристики, изучаемых нами электродов, зависят не только от структуры поверхности ВУМ, но и от ее химических свойств, обусловленных наличием функциональных поверхностных групп и адсорбированных веществ.

Наблюдаемые на рис.2 максимумы емкости, известные для ВУМ в растворах кислот, как правило их связывают с протеканием обратимых поверхностных реакций кислородсодержащих групп (таких как хинонгидрохинон). Была также отмечена пропорциональность между количеством электричества для данных максимумов и обменной емкостью кислотных поверхностных групп.



**Рис.2.** Вольтамперные циклические кривые: 1 – неокисленная TCA, 2 – окисленная TCA, 3 - восстановление O<sub>2</sub> на неокисленной TCA, 4 – восстановление O<sub>2</sub> на окисленной TCA. Скорости развертки 1 мB/с.

Кроме устойчивых поверхностных функциональных групп (хинонного типа и карбоксилов), методом ИК - спектроскопии нами выделены слабосвязанные группы, являющиеся следствием взаимодействия поверхности углерода с серной кислотой. Это пероксидные и алкил-сульфокислотные группы. Высока также вероятность существования двойных серо-углеродных связей. Данные поверхностные группы являются неустойчивыми и вероятность их существования снижается со снижением концентрации кислоты.

## 4. Разделение токообразующих процессов на ВУЭ по принципу обратимости и оценка основных кинетических параметров

С целью разделения процессов заряжения на ВУЭ было проведено сравнение циклических вольтамперных кривых для ткани TCA, измеренных в двух интервалах потенциалов рис.3. Эти области условно можно назвать областью «глубокого заряжения» (от -0.85 до 1 В) и областью «полной обратимости» (от 0.1 до 0.9 В). В данном случае речь идет о катодном «глубоком заряжении», поскольку в большинстве практически значимых гибридных конденсаторов (см. главу 7) угольный электрод является отрицательным.

Как видно из рис.3, в области отрипотенциалов наблюдается цательных протекание Фарадеевского процесса с большой величиной псевдоемкости (К2 и А2). Величина псевдоемкости максимума в соответствующей анодной области А2 близка к 350 - 400 Кл/г. Средний потенциал области К2 приближается к величине потенциала обратимого водородного электрода, что может говорить об участии водорода в этом процессе. Кроме большой разности по шкале потенциалов для областей К2 и А2 и их максимумов, наблюдается также низкая кинетическая обратимость, выраженная в значительной зависимости «приведенного тока» (емкости) от скорости развертки потенциала (рис.3, кривые 1, 2 и 3). Данный факт практически полностью исключает возможность участия здесь быстрых двойнослойных процессов.

Для построения зависимости дифференциальной емкости от потенциала и определения структуры сопротивлений заряжения АУ нами проводились изме-



**Рис.3.** Вольтамперные циклические кривые TCA: 1- 2 мВ/с, 20 мА/ед, 2- 1 мВ/с, 10 мА/ед, 3- 0.5 мВ/с, 5 мА/ед, 4- 2 мВ/с, 20 мА/ед. Масса TCA – 0,056 г.



Рис.4. Зависимость мнимой составляющей импеданса от потенциала при частоте: 1 - 0.1 Гц,

рения спектров импеданса в широком интервале потенциалов (от 1.1 до -0.1 В с шагом 0.1 В). Наиболее интересным результатом, полученным из данных импеданса, оказался ли-

нейный рост мнимых (емкостных) сопротивлений при смещении потенциала АУ в отрицательную сторону (рис.4). Линейность соблюдается в широком интервале потенциалов (от 0.4 до -0.1 В) и может быть экстраполирована в отрицательную сторону. Как показано на рис.4, экстраполяция прямых в положительную область дает характеристическую точку пересечения всех прямых при потенциале  $E_0 = 0.95$  В и  $Z^{"} = 0$ . Поскольку емкость обратно пропорциональна величине мнимого сопротивления при постоянной частоте, то это означает гиперболическую зависимость емкости от потенциала.

Для сравнения с полученными данными на этом же электроде (не разбирая ячейки) было проведено вольтамперное (потенциодинамическое) циклирование при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. На рис.5 мы объединили зависимости емкостей, полученные из расчета спектров импеданса, и из данных вольтамперной зависимости. Поскольку вольтамперная зависимость отражает емкостное поведение, как в катодной, так и в анодной об-



**Рис. 5.** Зависимость дифференциальной емкости от потенциала, полученной методами: C1 - импеданса, C2 –потенциодинамическим при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

ластях, емкости, полученные из импеданса, также отложены в отрицательную и положительную стороны, что позволяет более наглядно проводить сравнение зависимостей рис.5. В средней области потенциалов (0.2 – 0.8 В) данные обоих методов близки между собой, однако емкости, рассчитанные из данных импеданса, оказываются несколько ниже вольтамперных, что объясняется вкладом малообратимых процессов. Наибольший вклад в вольтамперную кривую малообратимые емкости оказывают в областях

отрицательнее 0.2 В и положительнее 0.8 В. Из данных импеданса получаются кривые для полностью обратимой емкости. При этом зависимость обратимой емкости от потенциала, в интервале от 0.4 до -0.1 В описывается простым уравнением:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k} / (\boldsymbol{E}_0 - \boldsymbol{E}), \tag{1}$$

где Q – емкость,  $\Phi$ ;  $E_0 = 0.95$  В (из рис. 4.2); k = 7.86 Кл (коэффициент пропорциональности, в общем случае k необходимо указывать в Кл/г). Масса электрода в эксперименте m = 0.063 г. Эта зависимость обозначена на рис.5 как f1. Выявленная зависимость обратимой электрохимической емкости от потенциала говорит о сложном (возможно хемосорбционном) характере заряжения ВУЭ.

С целью получения дополнительной электрохимической информации о малообратимых процессах глубокого катодного заряжения ВУЭ было проведено вольтамперометрическое сканирование электродов на основе ткани ТСА (рис.6). Здесь показано влияние на форму кривой потенциала, до которого проводился разряд на предыдущем цикле. Это по сути может быть названо «эффектом памяти», характерным для твердофазных реакций.

Эффект резкого повышения разрядного количества электричества при глубоких зарядах наблюдался на всех типах исследованных нами АУ. В то же время для графенсодержащих ВУМ, таких как наноуглеродные материалы, данный эффект менее характерен. В общем случае, глубокое малообратимое заряжение АУ может быть условно разделено на быстрое (не превышающее первых сотен секунд) и медленное (до первых десятков часов). На рис.7 показаны вольт-амперные кривые, измеренные на электроде из гранулированного АУ марки АДГ (масса 0.0466 г). Первая кривая (быстрый заряд), снятая без остановки на предельном отрицательном потенциале, показала один максимум с общим разрядным количеством электричества, равным 650 Кл/г. В то же время на второй кривой (медленный заряд), перед снятием которой электрод выдерживался в течение 20-ти часов при потенциале -400 мВ, наблюдались два анодных максимума с общим количеством электричества 1150 Кл/г. Наблюдаемый эффект медленного заряда не может быть связан с каки-



**Рис.6.** Вольтамперное сканирование TCA в сторону положительных потенциалов при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Номер кривой соответствует номеру цикла.



**Рис.7.** Вольтамперные кривые: быстрый (1) и медленный (2) заряд электрода при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

ми либо поверхностными реакциями, поскольку величина удельной емкости, равна 70 мкФ/см<sup>2</sup> истинной поверхности. Это в несколько раз превышает максимальные известные величины и соответствует переходу одного электрона на девять атомов углерода, а если учитывать не полную глубину разряда, то реальное количество электричества на грамм АУ будет значительно выше.

Марка	S,	Q <sub>oo</sub> ,	Q <sub>сум</sub> ,	Q <sub>мо</sub> ,	Q <sub>MO</sub> /S,	$Q_{ob}/S$
угля	$M^2/\Gamma$	Кл/г	Кл/г	Кл/г	Кл/м <sup>2</sup>	Кл/м <sup>2</sup>
TCA	1000	240	600	360	0,36	0,24
АДГ	1400	280	650	370	0,26	0,20
БАУ	600	150	650	500	0,83	0,26

Таблица 2. Сравнительные характеристики электродов на основе различных углей.

Одним из важных фактов, установленных при изучении глубоких зарядов угольных электродов, является отсутствие пропорциональности между разрядным количеством электричества Q и площадью поверхности AУ и при глубоком (малообратимом) заряде. В табл.2 представлены сравнительные величины площадей поверхности S, обратимых Q<sub>00</sub> (при E от 0 до 1000 мВ), суммарных Q<sub>сум</sub> (при E от -800 до 1100 мВ) и малообратимых Q<sub>мо</sub> (разница суммарного и обратимого) количеств электричества для трех различных AУ. Величины для режима «быстрого заряжения» рассчитаны из циклических вольтамперограмм, снятых при скорости развертки 1 мВ/с без остановки на конечном потенциале за-

ряда. Если для обратимой емкости отношение количество электричества к поверхности имеет не слишком большой разброс (в пределах 12 % от среднего) для разных углей, то для малообратимой емкости разброс становится значительным (более 70% от среднего).

Как видно из табл.2, максимальную малообратимую емкость показал уголь БАУ, имеющий минимальную площадь поверхности. На рис.8 показаны вольтамперные циклические кривые для углей АДГ и БАУ (в два с половиной раза различающихся по величине удельной поверхности табл.2), снятые на электродах с одинаковой



**Рис.8.** Вольтамперные циклические кривые для углей: 1 – БАУ, 2 – АДГ.

массой активного вещества. Как видим, в обратимой области на катодной кривой (от 0.9 до 0.1 В) токи а, следовательно, и емкости электродов значительно различаются, в то время как на анодной кривой разрядные емкости и формы кривых практически совпадают. Сравнение данных вольтамерометрии со стационарными токами выделения водорода для

этих же электродов показывает некоторую взаимосвязь между скоростями глубокого заряжения и токами выделения водорода.

Кроме взаимосвязи между токами выделения водорода и скоростью заряжения, практически для всех углей наблюдается аномальное поведение выделения водорода при высоких отрицательных потенциалах. На рис.9 показаны хроноамерометрические кривые катодного тока, для которых основным процессом является выделения водорода). Как видно, при потенциалах отрицательнее -700 мВ выделение водорода меняет свой механизм и начинает протекать с ростом тока во времени. Подобный механизм наблюдался для стеклоуглерода и получил название «автокаталитического».



**Рис.9.** Изменение катодного тока во времени при ступенчатом изменении потенциала на 100 мВ в отрицательную сторону: *1* – от -600 до -700 мВ, *2* – от -700 до -800 мВ.

Как правило, ток выделения водорода проходит через максимум и стабилизируется после некоторого спада. Для АУ стабилизация тока может занимать более часа, после чего наблюдается необратимое изменение формы вольтамперной кривой, ухудшение обратимо-

сти и общее повышение сопротивления электрода. После длительного «автокаталитического» выделения водорода обычно наблюдается значительный спад малообратимой емкости.

С целью проверки возможности существования транспортных ограничений в областях глубокого заряда и полной обратимости были проведены вольтамперометрические исследования гидрофилизованной ткани TCA в широкой области потенциалов и скоростей развертки.

На рис.10 показан принцип определе-



**Рис.10.** Зависимость малообратимого тока от потенциала (кривая 3) полученная вычитанием обратимой (2) из суммарной (1) кривых.

ния максимума тока малообратимого разряда путем вычитания кривой 2 из кривой 1 (для скорости развертки 5 мВ/с при конечном потенциале заряда -800 мВ). Здесь хорошо видно, что в общем случае искомый нами максимум (кривая 3) не совпадает с полученным на

суммарной кривой. Потенциал обратимого максимума показан пунктирной линией с буквой О, а для малообратимого максимума выделен пунктирной линией с буквой М.

Данные зависимости тока максимумов от корня квадратного из скорости развертки потенциала в интервалах -800 – 950 мВ и 0 – 900 мВ для скоростей развертки от 20 до 0.5 мВ/с представлены на рис.11. Потенциалы и величины максимумов определялись, как показано на рис.10. Кривая для обратимого максимума 1 рисунка 11 имеет нелинейную близкую к параболической форму. С другой стороны, для максимума малообратимых процессов (кривая 2 рис.11) зависимость тока от квадратного корня развертки близка к линейной. Замет-



**Рис.11.** Зависимости максимальных токов от квадратного корня скорости развертки потенциала: *1* – обратимый максимум, *2* – малообратимый.

(2)

ные отклонения от линейности наблюдаются только при самых медленных скоростях развертки потенциала. Данное отклонение выглядит логичным, поскольку с приближением к нулевой скорости токи должны обращаться в ноль. Важным является то, что при нанесении на график точки предельного тока, вычисленного из экстраполяции тока максимума на предельное заряжение (принцип экстраполяции приведен в диссертации), прямая, проходящая через эту точку (точка 3 рис.11) и ноль, имеет такой же наклон, что и прямая полученная в эксперименте (кривая 2 рис.11). Таким образом, зависимости предельных токов малообратимого процесса от скорости развертки могут быть описаны уравнением диффузионной кинетики:

$$i_n = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} V^{1/2} C$$
;

Где: n – число электронов, A – площадь электрода (см<sup>2</sup>), D – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup>/с), V – скорость развертки (B/c), C - концентрация ионов водорода (моль/см<sup>3</sup>).

Этот факт говорит о существовании диффузионных ограничений стадии малообратимого заряжения АУ. В данном случае вряд ли можно говорить о торможении транспорта протонов в электролите применительно к крепким растворам серной кислоты. Единственным возможным транспортным механизмом, ограничивающим скорость доступа протонов к зоне реакции, может быть твердофазная диффузия в объеме углеродного электрода. На основании экспериментальной зависимости предельного тока от корня квадратного скорости развертки потенциала (рис.11) с использованием уравнения (2) впервые была проведена оценка коэффициента твердофазной диффузии водорода в АУ. Он оказался приблизительно равен 10<sup>-19</sup> см<sup>2</sup>/с.

Подтверждением существования предельных диффузионных токов в области малообратимых процессов является скачек емкости на кривой зависимости анодной емкости от заряд-разрядного тока при гальваностатических измерениях (рис.12). Данный скачек наблюдается только для случая, когда нижняя граница интервала потенциалов оказывается отрицательнее 0.1 В. Независимость величины тока от глубины заряда (конечного потенциала) может говорить об



**Рис.12.** Зависимость разрядной емкости от величины тока циклирования в интервале потенциалов: 1- от 0.0 до 1.0 В, 2- от -0.2 до 1.0 В.

анодных (разрядных) ограничения данного процесса. Для данного случая предельный ток анодной реакции приблизительно равен 10<sup>-7</sup> А/см<sup>2</sup> истинной поверхности.

## 5. Особенности зарядно-разрядных процессов электродов на основе наноуглеродных материалов

В качестве основного наноуглеродного материала для электродов были выбраны одностенные нанотрубки (ОНТ), синтезированные электродуговым методом. Емкости обратимых процессов, полученные при малых скоростях развертки потенциала (1 мВ/с), не

0 до 1 В, что значительно ниже соответствующих величин для активированных углей. При этом, если учесть величину удельной поверхности гидрофильных пор, то удельная емкость получается равной 20 мкФ/см<sup>2</sup> (истинной гидрофильной поверхности), что соответствует классической величине для емкости двойного электрического слоя. Следует отметить, что по данным метода эталонной контактной порометрии объем гидрофильных микропор составляет одну пятую от суммарного объема всех микропор. Это свидетельствует о том, что, во-первых, ОНТ обладают значительно

превышают 30 Ф/г в интервале потенциалов от



**Рис.13.** Вольтфарадные циклические кривые для ОНТ при скорости развертки: 1 - 5 мB/c, 2 - 50 мB/c, 3 - 500 мB/c.

более гидрофобными свойствами по сравнению с АУ, а во-вторых, что внутреннее пространство нанотрубок является гидрофобным. Все это объясняется квазикристаллической структурой ОНТ в отличие от аморфной структуры АУ, а также отсутствием поверхностных функциональных групп в ОНТ.

Практический интерес представляет высокая обратимость зарядно-разрядных процессов ОНТ, которая значительно превышает соответствующую обратимость для АУ (рис.13). Таким образом оказываются достижимыми времена заряжения электрода порядка десятых долей секунды, что практически недостижимо для АУ. Подобное отличие ОНТ от АУ может быть объяснено регулярностью структуры и практическим отсутствием извилистости и гофрировки пор в ОНТ в отличие от АУ, в которых образование двойного слоя в основном происходит внутри микропор (соизмеримых с размером ионов), осложненным дефектностью поверхности и наличием поверхностных функциональных групп.

## 6. Механизмы зарядно-разрядных процессов на ВУЭ в условиях работы электрохимического конденсатора

Для рассмотрения возможных механизмов реакций была проведена оценка стехиометрических характеристик процесса заряжения АУ, которая проводилась по зависимости разрядного количества электричества от количества кислоты при ее общем недостатке.

Для этого в специальной ячейке была собрана система (PbSO<sub>4</sub>  $\leftrightarrow$  Pb)/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AV. Электроды были приготовлены на основе высокоемкого угля АДГ с относительно большой массой. Циклирование проводилось в мягком режиме (2 мА/см<sup>2</sup>), что позволяло практически полностью расходовать электролит, находящийся в порах электрохимической группы. После снятия устойчивой характеристики проводилось добавление кислоты, приводящее к соответствующему росту раз-



**Рис.14.** Зависимость количества электричества от количества  $H_2SO_4$ .

рядного количества электричества. В результате зависимость количества электричества от количества добавленной кислоты оказалась практически идеально линейной (рис.14). Из наклона прямой следует, что на прохождение одного Фарадея электричества требуется один моль  $H_2SO_4$ . Разница между количеством добавленной кислоты и количеством полученного электричества соответствует остаточной концентрации 4 – 5%  $H_2SO_4$  (при исходной концентрации кислоты 35%). Исходя из вышеуказанного соотношения расхода

кислоты, обобщенное стехиометрическое уравнение реакций АУ в серной кислоте выглядит следующим образом:  $C_n(H^+)_{ad} + HSO_4^- \Leftrightarrow C_n(HSO_4^-)_{ad} + H^+$  (3)

На рис.14 также имеется полученный экстраполяцией отрезок М<sub>адс</sub>, который определяет количество кислоты, не участвующей в токообразующей реакции. Учитывая стехиометрию расхода серной кислоты и представления о химическом составе поверхности, реакция в общем виде может быть представлена как показано на рис.15.



Рис.15. Вероятный механизм обратимого поверхностного процесса на АУ.

Данный механизм позволяет объяснить не-Гауссовскую форму максимума (резкий спад тока положительнее потенциала нулевого заряда (рис.5)) и высокую обратимость, характерную для хинон-гидрохинонного перехода. Полученная из уравнения (1) и пока-

занная на рис.5 величина  $E_0 = 0.95$  В, приобретает физический смысл потенциала десорбции водорода и ограничивает применимость данного механизма. Наиболее наглядно корректность уравнения (1) и предложенной поверхностной реакции (рис.15) можно проиллюстрировать на примере изменения формы потенциодинамической кривой после окисления АУ (рис.2). Поскольку основным результатом окисления должно являться смещение потенциала полного нулевого заряда в положитель-



**Рис.16.** Эквивалентная электрическая схема электрода на основе ВУМ.

ную сторону, а коэффициенты уравнения (1) при этом остаются постоянными, то в результате окисления максимум должен переместиться в положительную сторону без изменения формы отрицательной части кривой. Это наблюдается на рис.2. Увеличение емкости в результате окисления происходит без изменения механизма реакций и может указывать на то, что главный вклад в обратимую емкость АУ в серной кислоте вносит псевдоемкость, величина которой определяется активным поверхностным кислородом. Вклад псевдоемкости в суммарную величину обратимых процессов может быть получен из анализа эквивалентной электрической схемы. На рис.16 показана обобщенная «лестничная» схема замещения, состоящая из четырех цепей. Схема описывает работу электрода из ткани TCA. Величины элементов схемы, полученные из спектра импеданса, Величины элементов схемы, полученные из спектра импеданса, снятого при потенциале 0.4 В с частотами от 10 кГц до 0.1 Гц, приведены в таблице 3.

			1	
Номер цепи, і	$C_i$ , $\Phi$	R <sub>i</sub> , Ом	$R_{\Sigma}$ , Ом	$\mathrm{C}_\Sigma$ , $\Phi$
1	0.13	0	0	0.13
2	1.62	0.009	0.009	1.75
3	4.96	0.035	0.044	6.71
4	3.59	0.28	0.324	10.3

Таблица 3. Величины элементов эквивалентной схемы рис.16.

Величина входного сопротивления ( $R_{Bx} = 0.25$  Ом) практически не зависит от потенциала и числа цепей, являясь характеристикой ячейки. Для схемы рис.16 элементы могут нести следующий физический смысл. Сопротивление  $R_{Bx}$  включает в себя контактное, ионное и электронное сопротивления (распределенность которых, по толщине электрода, может оказывать влияние только при очень высоких частотах >10000 Гц). С1 и С2 определяют емкость двойного слоя, обладающую максимальной скоростью заряжения. Эта емкость ограничена величиной сопротивления R2. С3 и С4 определяют псевдоемкость, скорость заряжения которой ограничена сопротивлениями R3 и R4. Изображенные пунктирной линией элементы обладают физическим смыслом только при значительных отри-

цательных потенциалах. При этом R<sub>0</sub> определяет ток внутреннего саморазряда или отклонения от поляризуемости, вызванные выделением водорода, а диффузионный элемент Варбурга может учитывать вклад процессов, ограниченных диффузией.

Величины емкостей, вычисленные из схемы рис.16 для разных потенциалов, приведены на рис.17. Откуда видно, что быстрые (обладающие низким сопротивлением) емкости С1, С2 и С3 составляют до 70% от суммарной емкости. Важным явля-



**Рис.17.** Емкости индивидуальных цепей при разных потенциалах. Номер кривой соответствует номеру цепи (таблица 6.1).

ется то, что прирост емкости в области средних потенциалов в основном обеспечивается медленными процессами с емкостями C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, находясь в согласии с данными, указывающими на значительный вклад псевдоемкости в этой области. Суммируя полученные данные о глубоком катодном заряжении электродов на основе АУ (глава 5), можно видеть, что практически все они могут быть объяснены с позиции протекания твердофазного объемного заряжения, т.е. интеркаляции водорода в АУ. Это явление было впервые установлено в данной работе.

С ростом катодной поляризации наблюдается проникновение зоны реакции внутрь углеродного каркаса, а при потенциалах отрицательнее -200 мВ возможен полный перенос заряда с образованием связи С-Н (рис.18). Подтверждением данного механизма является наблюдаемый для всех АУ резкий рост сопротивления в области отрицательнее -300 мВ,



**Рис.18.** Схематичное изображение внедренного в углеродный каркас водорода С<sub>6</sub>H.

что может быть связано с раскрытием  $\pi$ -связей углерода при образовании углеводородной  $\sigma$  - связи. Наиболее вероятным здесь представляется заполнение - C<sub>6</sub>H, поскольку это близкая к экспериментальным значениям величина, при которой сохраняется  $\pi$  – электронная связанность и изотропная проводимость (рис.18). Исходя из формулы C<sub>6</sub>H максимальная ожидаемая величина стабильной малообратимой емкости не должна превышать 1340 Кл/г, (что близко к экспериментально наблюдаемым значениям). Здесь следует отметить, что соединение C<sub>6</sub>H аналогично известному соединению C<sub>6</sub>Li, хотя химизм их образования может иметь различную природу.

Исходя из предложенных механизмов состояние глубоко заряженного ВУЭ схематически можно представить, как показано на рис.19.



**Рис.19.** Схематичное изображение отрицательно заряженного ВУЭ: 1 – углерод, 2 – раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – гидрофобная пора, 4 – газовая пора.

Показанные здесь состояния можно разделить на следующие: обратимые (диффузная часть двойного слоя в макро- и мезо- порах, плотную часть двойного слоя и поверхностные группы хинон-гидрохиноного типа), малообратимые (плотную часть двойного слоя с частичным переносом заряда и внедренный в углерод атомарный водород).

## 7. Принципы разработки и оптимизации углерод/углеродных и гибридных электрохимических конденсаторов

Прогнозирование энергомощностных характеристик, лимитируемых углеродным электродом, может быть проведено с использованием предложенной в работе эквивалентной электрической схемы (рис.16). Расчет энергетических и мощностных параметров (диаграммы Регоне) удобнее всего проводить через построение гальваностатических кривых (зависимости напряжения U от количества электричества Q) при разных токах разряда, считая, что конденсатор находится в заряженном состоянии при напряжении 1 В. Поскольку величина емкости в данном случае определяет угол наклона кривой ( $C=\Delta Q/\Delta U$ ), а включение каждой последующей емкости определяется величиной омического скачка напряжения ( $\Delta U=I\cdot R_i$ ), то построение кривой гальваностатического разряда сводится к последовательным итерациям включения цепей.

На рис.20 показана диаграмма Регане, т.е. зависимость удельной мощности от удельной энергии углерод/углеродного конденсатора, построенная по данным расчета энергии и мощности из данных импеданса (табл.3). Такие диаграммы являются основными практическими характеристиками для любых химических источников тока. Исходя из полученной диаграммы, время разряда при достижении квазиоптимальных энерго-мощностных



Рис.20. Расчетная диаграмма Регоне.

характеристик находится в интервале от 1 до 10 секунд. Данные предельные величины, рассчитанные для ткани TCA, не являются универсальными для всех ВУМ. Так для нанотрубок и мезопористых углеродных материалов возможно достижение времен разряда порядка долей секунды (глава 5).

Одним из практическии важных направлений, непосредственно вытекающих из данной работы, является создание несимметричных углерод/углеродных электрохимических систем, использующих электроды с различной массой и на основе различных ВУМ. Оценочная величина удельной энергии таких углерод/углеродных конденсаторов (при правильном подборе масс и типов ВУМ) может достигать 10 Вт\*час/кг при квазиоптимальных временах заряда от 100 до 1000 секунд.

В результате совместной работы ЗАО «Инкар» и Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН был разработан гибридный электрохимический конденсатор нового типа АУ / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / PbO<sub>2</sub> ⇔ PbSO<sub>4</sub> с положительным электродом на основе положительного электрода свинцово – кислотного аккумулятора.

Исходя из предложенных в данной работе механизмов реакций, протекающих на углеродном электроде, уравнения токообразующих процессов могут быть представлены:

 $C_n(H^+)_{ad} + HSO_4^- \Leftrightarrow C_n(HSO_4^-)_{ad} + H^+ + 2e;(4)$ 

 $PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e \Leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O;(5)$ 

 $PbO_{2} + C_{n}(H^{+})_{ad} + 2H_{2}SO_{4} \Leftrightarrow PbSO_{4} + C_{n}(HSO_{4})_{ad} + 2H_{2}O;(6)$ 

Полученное суммарное уравнение (6) показывает, что расходы электролита на токообразующую реакцию в гибридном конденсаторе и свинцово-кислотном аккумуляторе равны. Однако данный механизм характерен только для области обратимого заряжения углеродного электрода. В случае глубокого заряжения АУ основной вклад в токообразующий процесс вносит реакция прямого углерод – водородного взаимодействия и суммарное уравнение (в предельной форме) может быть представлено в следующем виде:  $PbO_2 + 2C_nH + H_2SO_4 \Leftrightarrow PbSO_4 + 2C_n + 2H_2O;(7)$ 

Данное уравнение показывает, что формально достижимым расходом кислоты на токообразующую реакцию может быть одна молекула на два электрона. Однако, учитывая, что диссоциация кислоты в крепких растворах протекает в основном только по первой ступени, предварительное глубокое заряжение угля до C<sub>n</sub>H требует расхода двух молекул кислоты, что в конечном счете нивелирует выигрыш. Таким образом, с целью снижения расхода кислоты необходима предварительная формировка угольного электрода, позволяющая помещать в ячейку глубоко заряженный (наводороженный) электрод.

Обобщая вышенаписанное, можно говорить о хороших перспективах использования ВУМ в электрохимических конденсаторах с сернокислотным электролитом. Одним из основных направлений здесь является оптимизация конденсаторов с целью повышения мощности, а также разработка углерод/углеродных конденсаторов энергетического типа с разным по массе и составу электродами.

### Основные выводы

- Исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства ряда высокодисперсных углеродных материалов, в результате чего предложены методы их гидрофилизации и окислительной модификации, обеспечивающие повышение зарядноразрядной емкости.
- 2. Исследованы процессы глубокого катодного заряжения высокодисперсного углерода в широком диапазоне потенциалов ~ от -1.0 до +1.2 В (о.в.э.). Установлено, что зарядно-разрядные процессы для активированных углей могут быть разделены на обратимые и малообратимые. Установлено отсутствие пропорциональности между величинами емкости и удельной поверхности активированных углей, особенно резко выраженное для малообратимых процессов.
- В результате глубокого медленного заряжения активированных углеродных электродов (20 часов при Е = -0.4 В) впервые достигнуты разрядные емкости, превышающие 1100 Кл/г (или около 100 мкФ/см<sup>2</sup> истиной поверхности).
- Установлена взаимосвязь между потенциалом полного нулевого заряда и максимумом обратимой емкости. Экспериментально получено стехиометрическое уравнение обратимых зарядно-разрядных процессов высокодисперсного углеродного электрода.
- Показано, что скорость глубокого катодного заряжения ограничена твердофазной диффузией водорода в углерод. Впервые произведен расчет коэффициента данной твердофазной диффузии, который приблизительно равен 10<sup>-19</sup> см<sup>2</sup>/с.
- 6. Впервые установлен факт электрохимической интеркаляции водорода в активированный уголь, позволяющий объяснить ряд сложных экспериментальных эффектов. При этом предполагаемая предельная степень интеркаляции соответствует формуле C<sub>6</sub>H.
- Установлена высокая обратимость зарядно-разрядных процессов в углеродных одностенных нанотубках, которая значительно превосходит соответствующую обратимость для активированных углей.
- На основе импедансных исследований активированных углей разработана методика оценки основной прикладной характеристики углерод/углеродного конденсатора диаграммы Регоне, т.е. зависимости удельной мощности от удельной энергии.
- 9. На основании проведенных исследований предлагается создание асимметичных электрохимических конденсаторов энергетического типа, которые позволяют использовать высокую псевдоемкость углеродного электрода. Составлено суммарное уравнение токообразующей реакции для гибридного электрохимического конденсатора и предложены пути сокращения расхода электролита при его разряде.

## Список статей, опубликованных по теме диссертации

1. *Рычагов А.Ю., Уриссон Н.А., Вольфкович Ю.М.* Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора.// Электрохимия. 2001. Т.37. №11. С. 1348 – 1356.

2. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Ефимов О.Н., Тарасов Б.П., Криничная Е.П., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Моравский А.П. Структурные и электрохимические свойства углеродных нанотрубок и нановолокон.// Электрохимия. 2002. Т.38. №6. С.745.

3. *Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М.* Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты.// Электрохимия. 2007. Т.43. №11. С.1343 – 1349.

## Патенты

1. Yu.M.Volfkovich, A.Yu. Rychagov, N.A. Urisson. Method of formation and charge of the negative polarisable carbon electrode of capacitor with double electric layer. US Patent 6,706,079 (2004). 11 p.

2. Y. M. Volfkovich, A.Y. Rychagov, N. A. Urisson, T. M. Serdyuk. Positive Electrode of an Electric double layer capacitor, US Patent No. 7,006,346 B2 (2006). 11 p.

### Тезисы докладов

1. *Рычагов А.Ю., Уриссон Н.А., Кулова Т.Л., Вольфкович Ю.М.* Влияние свойств поверхности углеродного электрода гибридного суперконденсатора на электрохимические характеристики. II Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». 2-4 сентября 1999 г, Саратов , Изд. СГУ, с.165.

2. Volfkovich Yu.M., Efimov O.N., Tarasov B.P., Rychagov A.Yu., Krinichnaya E.P., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Loutfy R.O., Moravsky A.P. Research of porous structure, density of adsobed hydrogen in carbon nanomaterials and electrochemical generation, adsorption – desorption and electrooxidation in them of hydrogen. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers « Fullerenes and Atomic Clusters», 5<sup>th</sup> Biennial international Workshop in Russia, July 2-6, 2001. St. Petersburg, p.286.

3. Volfkovich Yu.M., Efimov O.N., Tarasov B.P., Rychagov A.Yu., Krinichnaya E.P., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Loutfy P.O., Moravskii A.P. Investigation of porous structure, electrochemical and electrosorbing properties of carbon nanotubes and nanofibers. VII International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (ICHMS'2001), Alushta-Crime-Ukraine, 16-22, 2001, ADEF-Ukraine, Kiev-2001.

4. *Рычагов А.Ю*. Влияние хемосорбции и макрокинетики на заряжение активированных угольных электродов. VI Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». 5-9 сентября 2005 г. Саратов. Изд. СГУ, с. 330.

5. Volfkovich Y.M., Rychagov A.Y., Efimov O.N., Tarasov B.P., Krinichnaya E.P., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Moravski A.P. Investigation of structural and electrochemical properties of carbon nanomaterials. 8<sup>th</sup> International Frumkin Symposium "Kinetitics of electrode processes", 18-22 October 2005. Moscow, P. 168.

6. *Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М.* Физико-химические свойства электродов на основе высокодисперсного углерода в электрохимических конденсаторах - накопителях энергии. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 23 – 28 Сентября 2007. С. 218.